

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-249676

(43)Date of publication of application : 28.09.1993

---

(51)Int.Cl. G03F 7/038

G03F 7/004

G03F 7/004

H01L 21/027

H01L 21/312

---

(21)Application number : 04-331268

(71)Applicant : INTERNATL BUSINESS  
MACH CORP <IBM>

(22)Date of filing : 18.11.1992

(72)Inventor : SACHDEV HARBANS S  
CONLEY WILLARD E  
JAGANNATHAN  
PREMLATHA  
KATNANI AHMAD D  
KWONG RANEE W  
LINEHAN LEO L  
MUIRA STEVE S  
SMITH RANDOLPH J

---

(30)Priority

Priority number : 91 796155 Priority date : 22.11.1991 Priority country : US

---

(54) PHOTORESIST COMPOSITION AND PHOTORESIST IMAGE FORMING  
METHOD

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a high sensitivity and high contrast photoresist compsn. used for deep UV (200-370nm), i-line radiation, electron beam or X-ray lithography.

**CONSTITUTION:** This photoresist compsn. contains a coating film forming polymer having arom. rings activated for electrophilic substitution, a crosslinking agent subjected to the catalytic action of a hydroxyl group stabilized carbonium ion forming acid and a photo-acid forming substance which forms such an acid under radiation. This compsn. can be developed with a water-soluble base.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 18.11.1992

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2669584

[Date of registration] 04.07.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

---

[Claim 1] The film-forming aromatic-series polymer resin which is the photoresist constituent in which development is possible, has the (a) functional group by the water-soluble base, is activated by the above-mentioned functional group, causes aromatic-series electrophilic substitution and is stabilized, the acid-catalyst cross linking agent which react with the (b) acid and generate stable carbonium ion, the acid-producing material which suited absorbing the radiation for (c) image formation,

and making the exposure part of said constituent construct a bridge and which are disassembled by the radiation, and said constituent containing the mixture of \*\*.

[Claim 2] Furthermore, the photoresist constituent which is characterized by including the low polymerization nature diol ether additive which suited preventing that a background constructs a bridge while exposing with an electron ray and in which development by the water-soluble base of claim 1 is possible.

[Claim 3] Furthermore, the photoresist constituent in which development by the water-soluble base of claim 1 or claim 2 characterized by including the solvent chosen from the group who consists of propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, ethyl-3-ethoxy propionate, and ethyl lactate is possible.

[Claim 4] The photoresist constituent in which development by the water-soluble base of claim 1 or claim 2 characterized by choosing from the group which the acid-producing material which can be disassembled with the radiation which suited absorbing said radiation for image formation becomes from the metal or the nonmetal onium salt, and the nonmetal sulfonic-acid precursor which will generate strong acid if it exposes with a radiation is possible.

[Claim 5] Furthermore, the photoresist constituent in which development by the water-soluble base of claim 1 or claim 2 characterized by containing the aromatic series color of an effective dose which functions as an energy transfer agent into image formation on the wavelength of the radiation for image formation which carries out incidence to the above-mentioned coat is possible.

[Claim 6] (a) The film-forming aromatic series polymer resin which is the photoresist constituent in which development is possible, has the (i) functional group by the water-soluble base, is activated by the above-mentioned functional group, causes aromatic series electrophilic substitution and is stabilized, (ii) by the coat of said constituent containing the acid-catalyst cross linking agent which reacts with an acid and generates stable carbonium ion, and the radiolysis nature acid-producing material which suited absorbing the radiation for image formation (iii) and making the exposure part of said constituent construct a bridge The process which coats a substrate, and the (b) aforementioned coat are exposed with a radiation according to an image. The approach including the process over which the exposure part of a coat is made to construct a bridge, and the process which develops the (c) aforementioned coat with a water-soluble base developer, and forms a negative image of forming a negative photoresist image on a substrate.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the photoresist constituent in which development is possible, and the approach of forming a lithography pattern by this by the water-soluble base.

[0002]

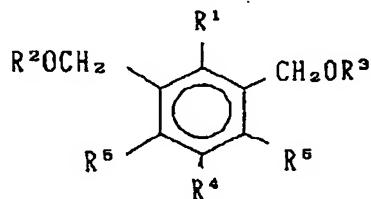
[Description of the Prior Art] In the electronic industry, it is continuing hoping that he wants to raise the degree of integration of the circuit in micro equipment. In order to attain a high degree of integration required to fill the radical Motohara rule of such equipment, in the electronic industry, the need of the new photoresist which is pursuing development of the lithography equipment and the technique which were improved, therefore raises the resolution of the lithography pattern in a photoresist coat is growing.

[0003] The photoresist constituent in which development is possible is indicated by the water-soluble base which constructs a bridge by electrophilicity aromatic substitution in SPIE Regional Technical Conference on Photopolymers besides Lec (Reck), U.S. New York State Ellen Bill (Ellenville), and 1988 [ 63 or ]. It is characterized by including aromatic series parts from which this constituent tends to receive three structural constituents, i.e., (a) electrophilicity aromatic substitution, such as Pori (4-hydroxystyrene) and a novolak, the stable matter which generates the carbonium ion which will use the acetic ester of the electrophilicity matter, i.e., the aryl methylol, as a precursor if it reacts with the (b) acid, and the quality of a photograph acid product which is onium salt, such as (c) hexafluoro antimonic acid triphenylsulfonium. the photograph which includes hydrolysis of acetic ester, generation of benzyl carbonium ion, and partial bridge formation of aromatic series resin by exposure -- a latent image forms by the chemical change by acid generation. After exposure of a coat, if short-time baking is carried out, cleavage of the acetic ester of the latency electrophilicity matter is carried out with an acid, benzyl carbonium ion generates, and this will react with surrounding phenol resin immediately, and will generate new carbon-carbon bonding. It increases, the molecular weight, i.e., the degree of cross linking, of resin, therefore solubility changes with generation of such new carbon-carbon bonding remarkably. The negative image of a mask is obtained by the development by the subsequent rare base. (The system containing novolak resin is said not to be suitable in order to show extreme optical density out of deep-purple.)

[0004] A U.S. Pat. No. 4810601 specification is related with formation of the negative pattern by constructing a bridge in the generation source of the polyfunctional carbonium ion of a monomer or a polymer in an aromatic compound. Using diacetoxymethylbenzene and a tris acetoxy mesitylene, the bridge is constructed in the matrix resin of Pori (p-hydroxystyrene) with hexafluoro antimonic acid triphenylsulfonium. The photoresist which carried out image formation can be developed by the water-soluble base. Polyvinylbenzyl acetate is used as quality of a polymer polyfunctional carbonium ion product, and the bridge is constructed in bisphenol A. After the resist pattern formed by these systems carries out short-time baking, it is developed with organic solvents, such as an acetone.

[0005] the [ Europe patent application ] -- EP No. 0361907 specification is aimed at the useful photoresist constituent in the image reversal process containing an organic coat formation ingredient, the quality of a photograph acid product of oxime sulfonate, and the additive that constructs a bridge in a coat formation ingredient and increases the positive optical rate of a constituent by the outside of deep-purple. This additive has the general formula of  $RO-CH_2-A-CH_2-OR$ , A is monomer aromatic hydrocarbon which has the ring of one or more condensation or non-condensation, separation, or not dissociating, and R units each are H, alkyl (C1-C6), cycloalkyl (C3-C6), aryl, or arylated alkyl, respectively. This additive has the following general formula.

[Formula 1]



$R^1$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , and  $R^6$  are H, alkyl (C1-C6), cycloalkyl (C3-C6), aryl, arylated alkyl, or two OR, respectively.  $R^2$  and  $R^3$  are H, alkyl (C1-C6), cycloalkyl (C3-C6), aryl, or an arylated alkyl radical, respectively.

[0006] A U.S. Pat. No. 4404272 specification is related with the photosensitive constituent which consists of novolak resin which has a bromination phenol unit and in which water-soluble development is possible. These constituents contain the thermosetting hydroxymethyl phenol derivative for raising the adhesive property to the substrate of a constituent. This derivative is [Formula 2].

And [Formula 3]

An implication and R A hydrogen atom, a low-molecular alkyl group, or a low-molecular acyl group, A hydrogen atom and R' preferably Alkyl, alkoxy \*\* cycloalkyl, Aryl, aryloxy, acyl, an aralkyl radical, or a halogen atom, X -- one of single association, S, O and CO, or one R2 CR -- desirable -- a propylene -2, two sets, and Y -- a hydrogen atom -- or CH2 OH radical, and R1 and R2 preferably It is the hydrogen atom, the permutation, or the unsubstituted alkyl group which joins together identically mutually [ of different species ] and forms a ring, and one or less of the substituents Y is a hydrogen atom. It depends for these results on the cleavage of the acetic ester which forms a positive image, or an orthochromatic carboxyl compound. [0007]

[The technical problem and The means for solving a technical problem] which should solve invention This invention relates to the photoresist constituent in which development is possible by the water-soluble base for forming a negative resist image on a substrate. These constituents are the mixture of the film-forming aromatic series polymer resin which has the functional group to which activate (a) resin and aromatic series electrophilic substitution is made to perform, the acid-catalyst cross linking agent which will generate stable carbonium ion if it reacts with the (b) acid, and the acid-producing material which suited absorbing the radiation for (c) image formation and making the constituent of an exposure part construct a bridge and which is disassembled with a radiation. As for a cross linking agent, it is desirable to generate the benzyl carbonium ion stabilized with the hydroxyl group. This cross linking agent is the polyfunctional monomer chosen from 2, 6-dihydroxy methyl-p-cresol, 2, 6-diacetoxy methyl-p-cresol, 2, 6-dihydroxy methyl phenol, 2, 6-diacetoxy methyl phenol, 2, 2', and - tetra-hydroxymethyl bisphenol A, 2, 2', and 6 and 6 '6, 6'-tetra-acetoxy methyl bisphenol A and the group who consists of a tris acetoxy mesitylene.

[0008] An activating group is a phenolic hydroxyl group in aromatic series polymer resin, such as a polymer of hydroxystyrene, a copolymer of hydroxystyrene and t-BUCHIROKISHI carbonyloxy styrene, a copolymer of hydroxystyrene and hydroxy methyl styrene, a copolymer of hydroxystyrene and acetoxy methyl styrene, and a novolak.

[0009] In the alternative example of this invention, an aromatic series color is contained in a constituent.

[0010] This invention uses a new photoresist constituent again, and also offers the approach of forming the negative image of a resist on a substrate. The film-forming

aromatic series polymer resin which has the functional group to which this approach activates (a) and (i) resin, and aromatic series electrophilic substitution is made to perform, (ii) The acid-catalyst cross linking agent which will generate carbonium ion if it reacts with an acid, The process which coats a substrate with the coat which consists of acid-producing material which suited absorbing the radiation for image formation, and which is disassembled with a radiation, (iii) (b) -- the process over which expose a coat with a radiation according to an image, and the exposure part of a coat is made to construct a bridge, and (c) -- the process which develops this coat with a water-soluble basicity developer is included.

[0011] When using a constituent for the image formation by the electron ray, the dissolution rate of a non-image formation part is raised preferentially, and the part over which the bridge was constructed has the desirable additive of a low-grade polymer it is made not to be influenced of the basic developer which does not contain a metal ion. With such a new constituent, contrast is high, the pattern 0.5 micrometers or less of high sensitivity is obtained, and large process latitude required for printing of the high density pattern with which dimensions differ is obtained.

[0012] When the constituent by this invention is high sensitivity to deep ultraviolet, an electron ray, and an X-ray and adds the suitable sensitizer for a photoresist constituent, or an energy transfer agent, high sensitivity is easily obtained also to i line and g line radiation. Moreover, the rate of a resist can be adjusted by choosing the suitable poly carbonium ion precursor containing the second or third benzyl alcohol, those ester, or the ether for a start. It is the ingredient obtained easily, without needing composition complicated [ the polyfunctional carbonium ion precursor of this invention ], and expensive, and the engine performance which was excellent not only in cost reduction but the whole resist is obtained. Although a desirable example shows only the cross linking agent of a monomer, expansion application is possible for this invention also like a polymer carbonium ion precursor.

[0013]

[Example] This invention relates to the photoresist constituent in which development is possible by the high sensitivity for forming a negative image on a substrate, and the water-soluble base of high contrast. This constituent consists of mixture of the film-forming aromatic series polymer which has the functional group to which activate (a) resin and aromatic series electrophilic substitution is made to perform, the acid-catalyst cross linking agent which will generate stable carbonium ion if it reacts with the (b) acid, and the acid-producing material which suited absorbing the radiation for (c) image formation and making the constituent of an exposure part construct a

bridge and which is disassembled with a radiation. This constituent suits the developer which does not contain a halogen and does not contain a metal ion. As for a cross linking agent, it is desirable to generate the benzyl carbonium ion stabilized with the hydroxyl group. This cross linking agent is the polyfunctional monomer chosen from 2, 6-dihydroxy methyl-p-cresol, 2, 6-diacetoxy methyl-p-cresol, 2, 6-dihydroxy methyl phenol, 2, 6-diacetoxy methyl phenol, 2, 2', and - tetra-hydroxymethyl bisphenol A, 2, 2', and 6 and 6 '6, 6'-tetra-acetoxy methyl bisphenol A and the group who consists of a tris acetoxy mesitylene.

[0014] An activating group is a phenolic hydroxyl group in aromatic series polymer resin, such as a polymer of hydroxystyrene, a copolymer of hydroxystyrene and hydroxy methyl styrene, a copolymer of hydroxystyrene and acetoxy methyl styrene, and a novolak.

[0015] In the alternative example of this invention, an aromatic series color is contained in a constituent.

[0016] This invention uses a new photoresist constituent again, and also offers the approach of forming the negative image of a resist on a substrate. The film-forming aromatic series polymer resin which has the functional group to which this approach activates (a) and (i) resin, and aromatic series electrophilic substitution is made to perform, (ii) by the coat which consists of an acid-catalyst cross linking agent which will generate carbonium ion if it reacts with an acid, and acid-producing material which suited absorbing the radiation for image formation (iii), and which is disassembled with a radiation the process which coats a substrate, the process over which expose the (b) coat with a radiation according to an image, and the exposure part of a coat is made to construct a bridge, and (c) -- the process which develops this coat with a water-soluble basic developer is included.

[0017] It coats with the coat of the resist constituent which melted suitable substrates, such as silicon, silicon oxide, silicon nitride, and a gallium arsenide, to the suitable organic solvent at the 1st process of the approach of this invention.

[0018] aromatic series polymer resin -- a functional group -- it has a phenolic hydroxyl group preferably, and this activates the ring of aromatic series and makes electrophilicity aromatic substitution perform Usually, such aromatic series polymer resin has the ring activated [ silsesquioxane / polyhydroxy styrene / novolak resin, Pori (P-hydroxybenzyl) silsesquioxane ]. It is thought that these ingredients contain novolak resin, such as the condensation product of the polymer of hydroxystyrene, the copolymer of hydroxystyrene and hydroxy methyl styrene, the copolymer of hydroxystyrene and acetoxy methyl styrene, alkylation polyvinyl phenols and

alkylphenol, and formaldehyde, for example, a cresol novolak, an ethylphenol novolak, and a xylanol novolak, including the copolymer. Moreover, Pori (P-hydroxybenzyl silsesquioxane), Pori (P-hydroxyphenyl silsesquioxane), and the Pori (P-hydroxyphenyl) methylsilane are also included.

[0019] An acid-catalyst cross linking agent is the precursor of carbonium ion. Desirable carbonium ion is the form of benzyl carbonium ion, i.e., phenyl methylene, and two or more parts of carbonium ion are on a precursor. The typical functional group which reacts with an acid and generates carbonium ion is an acetoxy radical in the structure of a benzyl-acetate mold. Aromatic series rings may be some side chains of a polymer, or may be monomers, and may contain the substituent which promotes generation and stabilization of carbonium ion. However, a substituent must suit the image formation property and stability of a final resist constituent. There are a hydroxyl group (- OH), low-molecular alkyl (preferably - CH<sub>3</sub>), and a permutation low-molecular alkyl group (-CH<sub>2</sub> OAc; OAc is an acetoxy radical preferably) in a desirable substituent.

[0020] A functional group is a radical emitted to the generate time of carbonium ion. The optical rate of a photoresist constituent can be adjusted by choosing a suitable emission radical. Since a hydroxyl group (-OH) is most strongly combined with the carbon of benzyl and much energy is needed by removing, an optical rate becomes comparatively low. Association of an alkoxy group is weaker than a hydroxyl group, and an optical rate becomes higher. An acetoxy radical is a much good emission radical, and an optical rate becomes still higher. A constituent determines a presentation in consideration of image formation equipment. In the presentation suitable for the image formation by i line with the high radiation image formation reinforcement of an aligner, a hydroxymethyl derivative is used for a desirable constituent, but in the case of deep ultraviolet \*\*\* image formation, in order that an aligner may operate by much low reinforcement in 250nm (except for excimer laser equipment), the presentation which emits an acetoxy radical is desirable.

[0021] The desirable cross linking agent of this invention is the polyfunctional carbonium ion precursor of a monomer. As for a cross linking agent, it is desirable to generate the benzyl carbonium ion stabilized with the hydroxyl group. These carbonium ion precursors are chosen from the group who consists of 2, 6-dihydroxy methyl-p-cresol, 2, 6-diacetoxy methyl-p-cresol, 2, and 6-dihydroxy methyl bisphenol A. A tris acetoxy mesitylene and a bis-acetoxy xylene can also be used.

[0022] The second and third carbonium ion precursor is functionally suitable similarly as a cross linking agent, and it is used like the first carbonium ion system.

[0023] the -- two -- carbonium ion -- a precursor -- \*\*\*\* -- being desirable -- the matter -- one -- three - alpha -- alpha -- ' - a screw -- hydroxyethyl -- benzene -- one -- four - alpha -- alpha -- ' - a screw -- hydroxyethyl -- benzene -- one -- three -- five - alpha -- alpha -- ' -- alpha -- " - tris -- hydroxyethyl -- benzene -- it is . a typical ingredient desirable among the cross linking agents which make the third carbonium ion a subject -- alpha, alpha, alpha', and alpha - tetramethyl-1, 4-benzene dimethanol, 'alpha, alpha, alpha', and alpha -- ' - tetramethyl-1 and 3-benzene dimethanol and alpha and alpha, alpha', alpha', and alpha"alpha"--hexa methyl - there is 1, 3, and 5-benzene TORIMETA Norian.

[0024] A useful monomer cross linking agent is the thing of the form of a diacetoxy methyl phenol monomer. If an acetoxy methyl group is in the location of ORUTO to a phenolic hydroxyl group, stabilization of carbonium ion will be promoted. a desirable monomer carbonium ion precursor -- 2, 6-diacetoxy methyl-p-cresol, 2, 6-diacetoxy methyl phenol, 2, 2', 6, and 6' -- there are - tetra-acetoxy methyl bisphenol A and a tris acetoxy mesitylene.

[0025] as suitable photosensitive acid-producing material to use it by this invention, there is acid-producing material (a photograph -- it may be called that it is acid) disassembled with a radiation. When it exposes with these photograph acid \*\* and a radiation, there are the metal and nonmetal onium salt which generate strong acid, and a sulfonic-acid precursor of a nonmetal. Typical onium salt is a diaryl iodonium salt and a triarylsulfonium salt. these photographs -- there are the triflate of diaryl iodonium and triarylsulfonium, a benzenesulfonic acid salt, a p-toluenesulfonic-acid salt, well-known diaryl iodonium and the metal salt of triarylsulfonium, diphenyliodonium triflate, di(t-butylphenyl) iodonium triflate, triphenylsulfonium triflate, Tori (t-butylphenyl) sulfonium triflate, corresponding p-toluene friction mark phone acid chloride, and benzenesulfonic acid salts acidly.

[0026] There is N-sulfonyloxy imide of the following form in the nonmetal sulfonic-acid precursor which will generate strong acid if it exposes with a radiation.

[Formula 4]

For the thing and n as which R was chosen from the group which it becomes from toluene, benzene, -CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, and -(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Z, 1-4Z are H, alkyl, aryl, and [Formula 5].

Or [Formula 6]

It comes out, it is, and although m combined 1-5, and X and Y with the side chain or principal chain of a thing, and the thing combined with the residue containing independent H, alkyl or aryl, and sulfonyloxy imide besides (4) or (3) (5) polymer which forms what forms the monocycle which may contain one or more heteroatoms, or the ring of a polycyclic type, and (1) (2) fused aromatic ring, it is either.

[0027] A coat may contain the aromatic series color which absorbs substantially [ before reaching a substrate ] altogether the inside ultraviolet rays for the image formation which carries out incidence to a coat in process, or deep ultraviolet. As for the wavelength of the inside ultraviolet rays for the image formation used for the process of this invention, or deep ultraviolet, it is desirable that it is about 200-370nm. There is a derivative (acetyl biphenyl) of a phenoxy methyl anthracene, an anthracene methanol, 9, 10-diphenyl anthracene, phenan TORASEN, and a biphenyl in a suitable color.

[0028] This reaction is accelerated by heating a wafer for 1 - 3 minutes at 60-110 degrees C. Thus, as compared with the non-exposing field removed by developing negatives with the developer which does not contain metal ions, such as tetramethylammonium hydroxide (TMAH), the field which carried out image formation has low solubility, or it becomes insolubility. Thus, the field which carried out image formation remains.

[0029] It is desirable to contain, while also prescribing the sensitizer required of an alternative example or energy transfer agent of this invention which uses i line or g line. When using i line, an anthracene methanol is in one of the desirable sensitizers. a long wave -- merit -- a radiation -- receiving -- sensibility -- increasing -- a sake -- ASENAFUTAREN -- thioxan -- a ton -- methyl - two - naphthyl -- a ketone -- four - acetyl -- a biphenyl -- one -- two - benzo -- a fluorene -- etc. -- others -- a sensitizer -- RE -- " -- JISUTO -- a formula -- inside -- containing -- it can make .

[0030] In order to carry out sensitization of the above-mentioned formula to an electron ray and an X-ray, the above-mentioned formula is made to contain low polymerization polyether diol in another example of this invention. for example, under the above-mentioned formula -- the poly tetrahydrofuran (molecular weight 200-1000) -- 0.1- of total solids -- addition 2% raises a resist processing window and Contrast gamma remarkably. There are a polyethylene glycol (molecular weight 200-1000) and a polypropylene glycol (molecular weight 200-1000) in other additives which have the same effectiveness.

[0031] A constituent is put into the solvent or solvent system which suited that the constituent formed a coat efficiently. One of the requirements of a solvent is forming

uniform coating which covers the resist component in a substrate completely. The optical activity of a resist must evaporate at a certain temperature so that a solvent may not receive a bad influence at the desiccation process after coating of a resist. Moreover, since a solvent plays no role in the function of the photoresist after coating, handling is safe, it is easy to use it and it needs to be as cheap as possible. a solvent -- a polarity -- or it is almost a polarity and the alcoholic ether, alcoholic ester, and ester ether solvents including alcohol and an alcoholic derivative are contained.

Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PM acetate), ethyl-3-ethoxy propionate (EEP) (ether ester), methoxy propanol, ethoxy propanol, ethyl lactate, and butoxy propanol (alcoholic ether) are one of the typical things of these solvents.

Probably, other solvents will be clear to this contractor.

[0032] When blending in order to use a photoresist constituent at an electron-beam-lithography process, it is desirable to add the inhibitor of too much bridge formation by the proximity effect and the same effectiveness or bridge formation of a background further. Into this mixture, the low polymerization diol ether additive which improves the contrast of an image contains. The desirable diol ether is the poly tetrahydrofuran, a polyethylene glycol, and a polypropylene glycol.

[0033] When such a low polymerization diol ether additive is used, it is desirable that there is cosolvent and a solvent system consists of for example, the ester ether and the alcoholic ether. For example, they are 1-methyl-2-propanol, ethoxy propanol, butoxy propanol, etc. The examples of such a solvent-cosolvent system are PM acetate and 1-methoxy-2-propanol.

[0034] A coat is exposed by inside ultraviolet rays or deep ultraviolet according to an image, and the aromatic series polymer of the exposure field of a coat is made to construct a bridge at the 2nd process of the approach of this invention. There are various kinds of mercury arc LGTs and heavy hydrogen, or sources of EKISHISU laser in the suitable radiation source. Image formation of the coat can be carried out through an electron ray or an X-ray.

[0035] At the 3rd process of the approach of this invention, a coat is contacted to a water-soluble basic developer, and the negative image which carried out the wet developing is obtained. There is a base (MIF) which does not contain metal ions, such as a calcium hydroxide (KOH) and tetraalkylammonium hydroxide, in a developer. Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) is the most desirable.

[0036] The following example explains the approach of preparation of the process of this invention, and use to a detail. The detailed adjustment is included within the limits of the above-mentioned approach, and shows an example. It does not pass over these

examples to what was shown for the purpose of instantiation, and they do not limit the range of this invention.

[0037] Example 12 and 6-bis(acetoxy methyl)-p-cresol are blended with a photoresist formula. 17.47 % of the weight (p-hydroxystyrene) of Pori, 2, 6-bis(acetoxy methyl)-p-cresol 1.22 % of the weight, 9-anthracene methanol 0.54 % of the weight, 79.56 % of the weight (propylene glycol methyl ether acetate) of PM acetate, It was made to be set to 1.22 % of the weight (the trifluoromethyl sulfonyloxy bicyclo [2.2.1]-hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide) of MDT which is the nonmetal sulfonic-acid precursor indicated by the United States patent application/[ 07th ] No. 322848 specification. Spin coating of this photoresist formula was carried out, and coating with a thickness of 1.1 micrometers was formed in the silicon wafer which carried out the under coat by HMDS. 0.45NA after baking the coated wafer for 1 minute at 90 degrees C on a hot plate GCA i line step-and-repeat equipment was used, and it exposed by 365nm ultraviolet rays of about 20 mJ/cm2. After [ exposure ] baking (PEB) of the wafer was carried out for 120 seconds at 100 degrees C on the hot plate. Next, immersion development of the wafer was carried out in the 0.17-N TMAH water solution (  drawing 1  ).

[0038] Example 22 and 6-bis(acetoxy methyl)-p-cresol are blended with a photoresist formula, and it is 23.64 % of the weight [ of novolaks ] (m-cresol / p-cresol copolymer), 2, and 6-bis(acetoxy methyl)-p-cresol. 2.36 % of the weight, PM acetate 70.92 % of the weight, MDT It was made to become 3.07 % of the weight. Spin coating of this photoresist formula was carried out, and coating with a thickness of 1.1 micrometers was formed in the silicon wafer which carried out the under coat by HMDS. After baking the coated wafer for 60 seconds at 90 degrees C on a hot plate, it was exposed with 50keV electron ray of 8.0microC/cm2. The wafer was baked after exposure for 180 seconds at 100 degrees C on the hot plate. Next, immersion development of the wafer was carried out in the 0.32-N TMAH water solution (  drawing 2  ).

[0039] Example 32 and 6-bis(acetoxy methyl)-p-cresol are blended with a photoresist formula, and it is 17.56 % of the weight [ of Pori ] (p-hydroxystyrene), 2, and 6-bis(acetoxy methyl)-p-cresol. 1.23 % of the weight, PM acetate 79.98 % of the weight, MDT It was made to become 1.23 % of the weight. Spin coating of this photoresist formula was carried out, and coating with a thickness of 1.1 micrometers was formed in the silicon wafer which carried out the under coat by HMDS. After baking the coated wafer for 60 seconds at 90 degrees C on a hot plate, it was exposed by 248nm ultraviolet rays of 4.0 mJ/cm2 using canon 0.37NA excimer step-and-repeat equipment. The wafer was baked for 120 seconds at 100 degrees C

on the hot plate after exposure. Next, immersion development of the wafer was carried out in the 0.17-N TMAH water solution ( drawing 3 ).

[0040] Spin coating of the photoresist formula used for the silicon wafer which carried out the under coat by example 4HMDS in Example 2 was carried out, and coating with a thickness of 1.0 micrometers was formed. After baking the coated wafer for 60 seconds at 90 degrees C on a hot plate, curl SHUSU (Karl Suess) step-and-repeat equipment is used, and it is 10 of 35 mJ/cm<sup>2</sup>. It exposed with the radiation. The wafer was baked after exposure for 120 seconds at 100 degrees C on the hot plate, and immersion development was carried out in the 0.32-N TMAH water solution ( drawing 4 ).

[0041] Example 54, 4' bis(hydroxyethyl) benzene 1 % of the weight, MDT 0.67 % of the weight, novolak 22.22 % of the weight, PM acetate Spin coating formation of 76.11% of the weight of the constituent was carried out at the silicon wafer which carried out the under coat by HMDS. After baking the coated wafer for 60 seconds at 90 degrees C on a hot plate, it was exposed by the deep ultraviolet (248nm) of 6 mJ/cm<sup>2</sup> using the canon 0.37NA excimer stepper. Next, the wafer was baked after exposure for 90 seconds at 80 degrees C on the hot plate. Next, the wafer was developed in the TMAH water solution and the 0.35-micrometer image was obtained.

[0042] The formula of 5 was prepared six examples and spin coating was carried out on the silicon wafer like the above-mentioned example 5. After exposing the coated wafer with 50keV electron ray of C/cm<sup>2</sup> the dosage of 2.5micro, it was baked after exposure for 90 seconds at 90 degrees C, and was developed for 120 seconds by TMAH.

[0043] Example 7 -- alpha, alpha, alpha', and alpha' - tetramethyl-1 and 4-benzene dimethanol 2.16% of the weight 2.16 % of the weight (the p-tosyl OKISHIBI cyclo [2.2.1]-hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide) of p-toluenesulfonic-acid homologs of MDT, 21.6 % of the weight (hydroxystyrene) of Pori, anthracene methanol 0.65 % of the weight, PM acetate Spin coating was carried out and coating with a thickness of 1 micrometer was formed in the silicon wafer which carried out the under coat of 74.43% of the weight of the constituent by HMDS. After baking the coated wafer for 60 seconds at 90 degrees C on a hot plate, it was exposed by i line (365nm) of dosage 100mJ using the GCA0.35NA stepper. Next, the wafer was baked after exposure for 60 seconds at 100 degrees C on the hot plate, and the pattern was developed for 120 seconds in the TMAH water solution.

[0044] Example 8 -- alpha, alpha, alpha', and alpha' - tetramethyl-1 and 4-benzene dimethanol P-toluenesulfonic-acid homolog of 2.17 % of the weight and MDT 2.17 % of

the weight, 21.71 % of the weight of novolaks, and PM acetate Spin coating was carried out and coating with a thickness of 1 micrometer was formed in the silicon wafer which carried out the under coat of 73.96% of the weight of the constituent by HMDS. After baking the coated wafer for 60 seconds at 90 degrees C on a hot plate, it was exposed with 50keV electron ray of dosage C/cm<sup>2</sup> of 3micro. Next, the wafer was baked after exposure for 90 seconds at 90 degrees C, and was developed for 90 seconds in the TMAH water solution.

[0045] Example 92, 6-diacetoxy methyl-p-cresol 3.76 % of the weight, MDT 2.35 % of the weight, novolak 23.53 % of the weight, 0.376 % of the weight (Aldrich (Aldrich), molecular weight 250) of poly tetrahydrofurans, PM acetate After carrying out spin coating of the formula containing 70 % of the weight and baking for 60 seconds at 90 degrees C, the coat with a thickness of 1.0 micrometers was obtained. It exposed with 50keV electron ray of dosage C/cm<sup>2</sup> of 7micro. After baking for 4 minutes at 101 degrees C, the submicron pattern which developed negatives less than 230 seconds and was excellent in 0.32-N TMAH was obtained.

[0046] Example 102, 6-diacetoxy methyl-p-cresol 3.76 % of the weight, MDT 2.35 % of the weight, novolak 23.47 % of the weight, PM acetate After carrying out spin coating of the formula containing 70.42 % of the weight and baking for 60 seconds at 90 degrees C, the coat with a thickness of 1.5 micrometers was obtained. The resist was exposed with the electron ray of 50keV(s) of dosage C/cm<sup>2</sup> of 7micro. No indication was shown by the amount of non-exposed area even if it performed development for 230 seconds by 0.32-N TMAH, after baking for 4 minutes at 101 degrees C unlike Example 9.

[0047] Example 112, 6-diacetoxy methyl-p-cresol 2.6 % of the weight, MDT 2 % of the weight, anthracene methanol 1 % of the weight, 14.4 % of the weight (hydroxybenzyl silsesquioxane) of Pori, PM acetate Spin coating of the formula containing 80 % of the weight was carried out at the layer of the 1-micrometer diazo quinone novolak resin which carried out hard baking, and the resist layer with a thickness of 0.4 micrometers was obtained. The coat was baked for 90 seconds at 90 degrees C on the hot plate. canon 0.52NA equipment -- using it -- i line exposure -- a 100mm second -- after carrying out, it baked after exposure for 90 seconds at 100 degrees C. After performing development for 60 seconds by 0.21-N TMAH, the image to 0.4 micrometers was resolved. O2RIE -- truth -- the pattern imprint with a direct side attachment wall was obtained.

[0048] Example 122, 6-diacetoxy methyl-p-cresol 2.6 % of the weight, MDT 2 % of the weight, 15.4 % of the weight (hydroxybenzyl silsesquioxane) of Pori, PM acetate Spin

coating of the formula containing 80 % of the weight was carried out at the layer of the 1-micrometer diazo quinone novolak resin which carried out hard baking, and the resist layer with a thickness of 0.4 micrometers was obtained. The coat was baked for 90 seconds at 90 degrees C on the hot plate. After using canon 248nm excimer laser equipment and performing deep ultraviolet exposure by nominal dosage 27 mJ/cm<sup>2</sup>, it baked after exposure for 90 seconds at 100 degrees C on the hot plate. As a result of performing development for about 60 seconds by 0.21-N TMAH, the outstanding image 0.5 micrometers or less was developed for resolution. The outstanding pattern without residue was imprinted by the lower layer by O2RIE.

[0049] Example 132, 6-diacetoxy methyl-p-cresol 2 % of the weight, MDT 2% of the weight, spin coating of the formula containing 16 % of the weight (hydroxybenzyl silsesquioxane) of Pori and 80 % of the weight of PM acetate was carried out at the layer of the 1-micrometer diazo quinone novolak resin which carried out hard baking, and the resist layer with a thickness of 0.4 micrometers was obtained. The coat was baked for 90 seconds at 90 degrees C on the hot plate. It exposed with 50keV electron ray of dosage C/cm<sup>2</sup> of 3micro. After performing baking for 90 seconds at 100 degrees C on a hot plate, as a result of performing development for about 1 minute by 0.21-N TMAH, the outstanding image 0.5 micrometers or less was developed for resolution. The pattern was imprinted by the lower layer by O2RIE, and the perpendicular side attachment wall which does not have residue substantially was acquired.

[0050] Example 14MDT 1.69 % of the weight, bis(hydroxymethyl)-p-cresol 1.69 % of the weight, 9-anthracene methanol 1.90 % of the weight, cresol formaldehyde novolak resin 18.67 % of the weight, 1-methoxy-2-propanol 38.02 % of the weight, PM acetate 38.02 % of the weight was blended and the photoresist formula was prepared. Spin coating of this photoresist was carried out on the silicon wafer which carried out the under coat by HMDS, it baked for 60 seconds at 90 degrees C, and the coat with a thickness of 1.1 micrometers was obtained. Next, it is GCA1635i about a wafer. i line step-and-repeat equipment was used, and it exposed by i line of 30 mJ/cm<sup>2</sup>. Baking after exposure was performed at 100 degrees C, and spray development was performed using the 0.24-N TMAH developer. The image with a perpendicular side attachment wall to 0.5 micrometers was obtained.

[0051] The same formula as Example 14 was prepared except having used p-chlorobenzene sulfonyloxy-5-norbornene -2 and 3-dicarboxyimide instead of example 15MDT. This resist was processed by the above-mentioned approach. This resist had the sensibility of 110 mJ/cm<sup>2</sup>, and the profile was the same as that of

**Example 14.**

[0052] Although this invention was explained about the specific example, it is possible to make various examples, modification, and correction, without the details' not limiting this invention and deviating from the principle and range of this invention, and, as for such an equivalent example, it is clear that it is what is contained within the limits of this invention.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-249676

(43)公開日 平成5年(1993)9月28日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 03 F 7/038

7/004

503

H 01 L 21/027

7352-4M

H 01 L 21/30

301 R

審査請求 有 請求項の数 6(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平4-331268

(22)出願日

平成4年(1992)11月18日

(31)優先権主張番号 796155

(32)優先日 1991年11月22日

(33)優先権主張国 米国 (U.S.)

(71)出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレイション

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州  
アーモンク (番地なし)

(72)発明者 ハーベンス・シング・サチデーブ

アメリカ合衆国12533、ニューヨーク州ホ  
ーブウェル・ジャンクション、フェアビュ  
ー・ドライブ 23

(74)代理人 弁理士 須宮 孝一 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フォトレジスト組成物及びフォトレジスト像形成方法

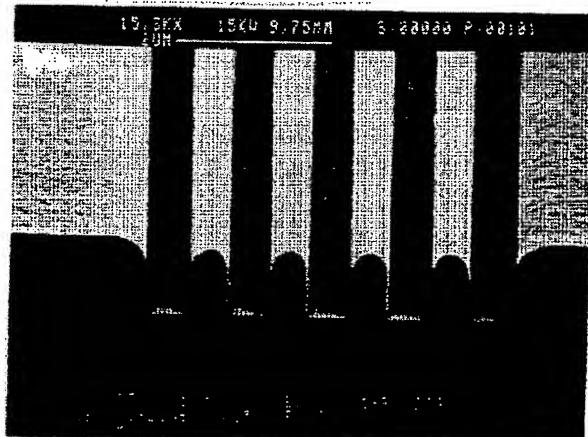
(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、深紫外線、i線、電子線およびX線リソグラフィに使用する高感度、高コントラストのフォトレジスト組成物を提供することにある。

【構成】 これらの組成物は、求電子置換のために活性化された芳香族環を有する皮膜形成性の重合体と、水酸基で安定化されたカルボニウム・イオンを生成する酸の触媒作用を受ける架橋剤と、放射線により酸を生成するフォトアシッド生成物質とを含む。この組成物は、水溶性塩基で現像することができる。

2 真

図面代用写真



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水溶性の塩基により現像可能なフォトレジスト組成物であって、(a)官能基を有し、上記官能基により活性化され芳香族求電子置換を起こして安定化される、皮膜形成性の芳香族重合体樹脂と、(b)酸と反応して、安定なカルボニウム・イオンを生成する、酸触媒架橋剤と、(c)結像用放射線を吸収して前記組成物の露光部分を架橋させるに適合した、放射線により分解される酸生成物質と、

の混合物を含む前記組成物。

【請求項2】さらに、電子線で露光する間に背景が架橋するのを防止するに適合した、低重合性ジオールエーテル添加剤を含むことを特徴とする、請求項1の水溶性の塩基により現像可能なフォトレジスト組成物。

【請求項3】さらに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネートおよび乳酸エチルからなるグループから選択した溶媒を含むことを特徴とする、請求項1または請求項2の水溶性の塩基により現像可能なフォトレジスト組成物。

【請求項4】前記結像用放射線を吸収するに適合した放射線で分解可能な酸生成物質が、放射線で露光すると強酸を生成する、金属または非金属オニウム塩および非金属スルホン酸前駆体からなるグループから選択したものであることを特徴とする、請求項1または請求項2の水溶性の塩基により現像可能なフォトレジスト組成物。

【請求項5】さらに、結像中に、上記皮膜に入射する結像用放射線の波長でエネルギー伝達剤として機能する、有効量の芳香族染料を含有することを特徴とする、請求項1または請求項2の水溶性の塩基により現像可能なフォトレジスト組成物。

【請求項6】(a)水溶性の塩基により現像可能なフォトレジスト組成物であって、(i)官能基を有し、上記官能基により活性化されて芳香族求電子置換を起こして安定化される、皮膜形成性の芳香族重合体樹脂と、(ii)酸と反応して安定なカルボニウム・イオンを生成する、酸触媒架橋剤と、(iii)結像用放射線を吸収して前記組成物の露光部分を架橋させるに適合した、放射線分解性酸生成物質とを含む前記組成物の皮膜で、基板をコーティングする工程と、

(b)前記皮膜を像に従って放射線で露光して、皮膜の露光部分を架橋させる工程と、

(c)前記皮膜を水溶性の塩基現像剤で現像して、ネガティブ像を形成する工程とを含む、基板上にネガティブ・フォトレジスト像を形成する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水溶性の塩基により現像可能なフォトレジスト組成物、およびこれによってリソグラフィ・パターンを形成する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子業界では、超小型装置中の回路の集積度を高めたいと希望し続けている。このような装置の基本原則を満たすのに必要な高集積度を達成するため、電子業界では、改良されたリソグラフィ装置と技術の開発を追求しており、そのため、フォトレジスト皮膜内のリソグラフィ・パターンの解像度を高める新しいフォトレジストの需要が増大している。

## 【0003】求電子芳香族置換によって架橋する、水溶性の塩基により現像可能なフォトレジスト組成物が、レック(Reck)他、S P I E Regional Technical Conference on Photopolymers、米国ニューヨーク州エレンビル(Ellenville)、63、1988年に開示されている。

この組成物は、3つの構造成分、すなわち、(a)求電子芳香族置換を受けやすい、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)やノボラックなどの芳香族部分と、(b)酸と反応すると、求電子物質、すなわちアリールメチロールの酢酸エステルを前駆体とするカルボニウム・イオンを生成する安定な物質と、(c)ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウムなど、オニウム塩であるフォトアシッド生成物質とを含むことを特徴とする。露光により、酢酸エステルの加水分解、ベンジルカルボニウム・イオンの生成、および芳香族樹脂の部分架橋を含む、フォトアシッドの生成による化学変化によって潜像が形成する。皮膜の露光後、短時間ベーリングすると、潜在性求電子物質の酢酸エステルが酸によって開裂されて、ベンジルカルボニウム・イオンが生成し、これがただちに周囲のフェノール樹脂と反応して、新しい炭素-炭素結合を生成する。このような新しい炭素-炭素結合の生成により、樹脂の分子量すなわち架橋度が増大し、そのために溶解性が著しく変化する。その後の希塩基による現像により、マスクのネガティブ像が得られる。

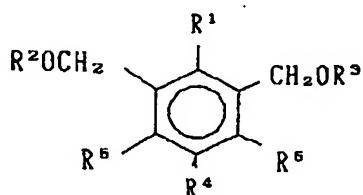
(ノボラック樹脂を含む系は、深紫外で極端な光学濃度を示すため適当ではないと言われている。)

【0004】米国特許第4810601号明細書は、芳香族化合物を単量体または重合体の多官能性カルボニウム・イオンの発生源で架橋することによる、ネガティブ・パターンの形成に関するものである。ジアセトキシメチルベンゼンおよびトリスアセトキシメチレンを、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウムと共に使用してポリ(p-ヒドロキシスチレン)のマトリックス樹脂を架橋している。結像したフォトレジストは、水溶性塩基で現像することができる。ポリビニルベンジルアセテートを、重合体多官能性カルボニウム・イオン生成物質として使用して、ビスフェノールAを架橋している。これらの系により形成したレジスト・パターンは、短時間ベーリングした後、アセトンなどの有機溶媒で現像する。

【0005】欧州特許出願第EPO361907号明細書は、有機皮膜形成材料と、オキシムスルホネートのフ

オトアシッド生成物質と、皮膜形成材料を架橋し、組成物のポジティブ光学速度を増大する添加剤とを含む、深紫外による像反転プロセスに有用なフォトレジスト組成物を対象としている。この添加剤は、 $\text{R}^1\text{O}-\text{CH}_2-\text{A}-\text{CH}_2-\text{OR}^2$ の一般式を有し、Aは、1つまたは複数の縮合または非縮合、分離または非分離の環を有する单量体芳香族炭化水素であり、各R<sup>1</sup>単位はそれぞれH、(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)アルキル、(C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>)シクロアルキル、アリールまたはアリールアルキルである。この添加剤は、下記の一般式を有する。

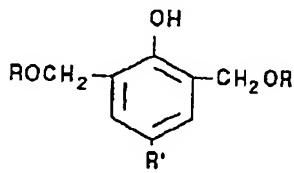
【化1】



R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、それぞれH、(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)アルキル、(C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>)シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはOR<sup>2</sup>基である。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、それぞれH、(C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)アルキル、(C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>)シクロアルキル、アリールまたはアリールアルキル基である。

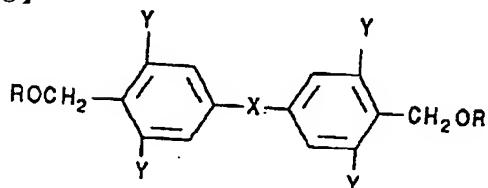
【0006】米国特許第4404272号明細書は、臭素化フェノール単位を有するノボラック樹脂からなる水溶性の現像可能な感光性組成物に関するものである。これらの組成物は、組成物の基板への接着性を高めるための、熱硬化性ヒドロキシメチルフェノール誘導体を含有する。この誘導体は、

【化2】



および

【化3】



を含み、R<sup>1</sup>は水素原子、低分子アルキル基、または低分子アシル基、好ましくは水素原子、R<sup>2</sup>はアルキル、アルコキシ、シクロアルキル、アリール、アリールオキシ、アシルもしくはアラルキル基、またはハロゲン原子、Xは一重結合、またはS、O、CO、もしくはCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>基のうちの1つ、好ましくはプロピレン-2、2基、Yは水素原子、または好ましくはCH<sub>2</sub>OH基、R<sup>1</sup>

10

およびR<sup>2</sup>は、同一または異種の、互いに結合して環を形成する、水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基であり、置換基Yの1つ以下が水素原子である。これらの結果は、ポジティブ像を形成する酢酸エステルまたはオルソカルボキシル化合物の開裂に依存する。

【0007】

【発明の解決すべき課題及び課題を解決するための手段】本発明は、基板上にネガティブ・レジスト像を形成するための、水溶性の塩基により現像可能なフォトレジスト組成物に関するものである。これらの組成物は、

10

(a) 樹脂を活性化して芳香族求電子置換を行わせる官能基を有する、皮膜形成性の芳香族重合体樹脂と、

20

(b) 酸と反応すると安定なカルボニウム・イオンを生成する、酸触媒架橋剤と、(c) 結像用放射線を吸収して露光部分の組成物を架橋させるのに適合した、放射線により分解する酸生成物質との混合物である。架橋剤は、水酸基で安定化されたベンジルカルボニウム・イオンを生成することが好ましい。この架橋剤は、2, 6-ジヒドロキシメチル-p-クレゾール、2, 6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール、2, 6-ジヒドロキシメチルフェノール、2, 6-ジアセトキシメチルフェノール、2, 2, 6, 6-テトラヒドロキシメチルビスフェノールA、2, 2, 6, 6-テトラアセトキシメチルビスフェノールA、およびトリシアセトキシメチレンからなるグループから選択した多官能性单量体である。

20

【0008】活性化基は、ヒドロキシスチレンの重合体、ヒドロキシスチレンとt-ブチロキシカルボニルオキシスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレンとヒドロキシメチルスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレンとアセトキシメチルスチレンの共重合体、ノボラックなどの芳香族重合体樹脂中のフェノール性水酸基である。

30

【0009】本発明の代替実施例では、組成物中に芳香族染料を含有する。

40

【0010】本発明はまた、新規のフォトレジスト組成物を使用して、基板上にレジストのネガティブ像を形成する方法も提供する。この方法は、

(a) (i) 樹脂を活性化して芳香族求電子置換を行わせる官能基を有する、皮膜形成性の芳香族重合体樹脂と、(ii) 酸と反応するとカルボニウム・イオンを生成する、酸触媒架橋剤と、(iii) 結像用放射線を吸収するのに適合した、放射線により分解する酸生成物質とかなる皮膜で基板をコーティングする工程と、

40

(b) 皮膜を像に従って放射線で露光して、皮膜の露光部分を架橋させる工程と、

50

(c) この皮膜を水溶性塩基性現像剤で現像する工程とを含む。

50

【0011】組成物を電子線による結像に使用する場合は、非結像部分の溶解速度を優先的に高め、架橋された部分は金属イオンを含有しない塩基性現像剤の影響を受

けないようにする、低重合体の添加剤が好ましい。このような新規の組成物により、コントラストが高く、高感度の0.5 μm以下のパターンが得られ、寸法の異なる高密度パターンの印刷に必要な広い工程寛容度が得られる。

【0012】本発明による組成物は、深紫外線、電子線およびX線に対して高感度であり、フォトレジスト組成物に適当な増感剤またはエネルギー伝達剤を添加することにより、i線およびg線放射線に対しても容易に高感度が得られる。また、レジストの速度は、第一、第二、または第三ベンジルアルコール類、それらのエステルまたはエーテルを含む、適当なポリカルボニウム・イオン前駆体を選択することにより調節することができる。本発明の多官能性カルボニウム・イオン前駆体は、複雑で高価な合成を必要とせずに容易に得られる材料であり、コスト削減ばかりでなく、レジスト全体の優れた性能が得られる。好ましい実施例では、単量体の架橋剤のみを示すが、本発明は重合体カルボニウム・イオン前駆体にも同様に拡大適用が可能である。

#### 【0013】

【実施例】本発明は、基板上にネガティブ像を形成するための、高感度、高コントラストの水溶性の塩基により現像可能なフォトレジスト組成物に関するものである。この組成物は、(a)樹脂を活性化して芳香族求電子置換を行わせる官能基を有する、皮膜形成性の芳香族重合体と、(b)酸と反応すると安定なカルボニウム・イオンを生成する、酸触媒架橋剤と、(c)結像用放射線を吸収して露光部分の組成物を架橋させるのに適合した、放射線により分解する酸生成物質との混合物からなる。この組成物はハロゲンを含有せず、金属イオンを含有しない現像剤に適合する。架橋剤は、水酸基で安定化されたベンジルカルボニウム・イオンを生成することが好ましい。この架橋剤は、2,6-ジヒドロキシメチル-p-クレゾール、2,6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール、2,6-ジヒドロキシメチルフェノール、2,6-ジアセトキシメチルフェノール、2,2',6,6-テトラヒドロキシメチルビスフェノールA、2,2',6,6-テトラアセトキシメチルビスフェノールA、およびトリシアセトキシメチレンからなるグループから選択した多官能性単量体である。

【0014】活性化基は、ヒドロキシスチレンの重合体、ヒドロキシスチレンとヒドロキシメチルスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレンとアセトキシメチルスチレンの共重合体、ノボラックなどの芳香族重合体樹脂中のフェノール性水酸基である。

【0015】本発明の代替実施例では、組成物中に芳香族染料を含有する。

【0016】本発明はまた、新規のフォトレジスト組成物を使用して、基板上にレジストのネガティブ像を形成する方法も提供する。この方法は、

(a) (i)樹脂を活性化して芳香族求電子置換を行わせる官能基を有する、皮膜形成性の芳香族重合体樹脂と、(ii)酸と反応するとカルボニウム・イオンを生成する、酸触媒架橋剤と、(iii)結像用放射線を吸収するのに適合した、放射線により分解する酸生成物質とかなる皮膜で、基板をコーティングする工程と、  
(b)皮膜を像に従って放射線で露光して、皮膜の露光部分を架橋させる工程と、  
(c)この皮膜を水溶性の塩基性現像剤で現像する工程とを含む。

【0017】本発明の方法の第1の工程では、シリコン、酸化シリコン、窒化シリコン、ガリウムヒ素などの適当な基板を、適当な有機溶媒に溶かしたレジスト組成物の皮膜でコーティングする。

【0018】芳香族重合体樹脂は、官能基、好ましくはフェノール性水酸基を有し、これが芳香族の環を活性化して、求電子芳香族置換を行なわせる。通常このような芳香族重合体樹脂は、ポリヒドロキシスチレンやノボラック樹脂、ポリ(P-ヒドロキシベンジル)シルセスキオキサン等の活性化された環を有する。これらの材料は、その共重合体を含み、ヒドロキシスチレンの重合体、ヒドロキシスチレンとヒドロキシメチルスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレンとアセトキシメチルスチレンの共重合体、アルキル置換ポリビニルフェノール類、およびアルキルフェノールとホルムアルデヒドの縮合生成物、例えば、クレゾール・ノボラック、エチルフェノール・ノボラック、キシレノール・ノボラック等のノボラック樹脂を含むと考えられる。また、ポリ(P-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン)、ポリ(P-ヒドロキシフェニルシルセスキオキサン)、ポリ(P-ヒドロキシフェニル)メチルシランも含む。

【0019】酸触媒架橋剤は、カルボニウム・イオンの前駆体である。好ましいカルボニウム・イオンは、ベンジルカルボニウム・イオン、すなわちフェニルメチレンの形で、前駆体上にカルボニウム・イオンの部位が複数あるものである。酸と反応してカルボニウム・イオンを生成する代表的な官能基は、酢酸ベンジル型の構造にあるアセトキシ基である。芳香族環は、重合体の側鎖の一部であっても、単量体であってもよく、カルボニウム・イオンの生成および安定化を促進する置換基を含有してもよい。しかし、置換基は最終的レジスト組成物の結像特性および安定性に適合しなければならない。好ましい置換基には、水酸基(-OH)、低分子アルキル(好ましくは-CH<sub>3</sub>)、および置換低分子アルキル基(好ましくは-CH<sub>2</sub>OAc; OAcはアセトキシ基)がある。

【0020】官能基は、カルボニウム・イオンの生成時に放出される基である。フォトレジスト組成物の光学速度は、適当な放出基を選択することにより調節できる。水酸基(-OH)は、最も強くベンジル基の炭素に結合

し、除去するのにより多くのエネルギーを必要とするので、光学速度が比較的低くなる。アルコキシ基は水酸基より結合が弱く、光学速度はより高くなる。アセトキシ基はずっと良好な放出基で、光学速度はさらに高くなる。組成物は、結像装置を考慮して組成を決める。露光装置の放射線結像強度が高い i 線による結像に適した組成の場合は、好ましい組成物にヒドロキシメチル誘導体を使用するが、深紫外線による結像の場合は、露光装置が 250 nm ではずっと低い強度で作動するため（エキシマ・レーザ装置を除く）、アセトキシ基を放出する組成が好ましい。

【0021】本発明の好ましい架橋剤は、単量体の多官能性カルボニウム・イオン前駆体である。架橋剤は、水酸基で安定化されたベンジルカルボニウム・イオンを生成することが好ましい。これらのカルボニウム・イオン前駆体は、2, 6-ジヒドロキシメチル-p-クレゾール、2, 6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール、2, 6-ジヒドロキシメチルビスフェノール A からなるグループから選択されたものである。トリシアセトキシメチレンおよびビスアセトキシキシリレンも使用できる。

【0022】第二および第三カルボニウム・イオン前駆体も、架橋剤として機能的に同様に適当であり、第一カルボニウム・イオン系と同じように使用される。

【0023】第二カルボニウム・イオン前駆体では、好ましい物質は 1, 3- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビスヒドロキシエチルベンゼン、1, 4- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビスヒドロキシエチルベンゼン、1, 3, 5- $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリスヒドロキシエチルベンゼンがある。第三カルボニウム・イオンを主体とする架橋剤のうちで好ましい代表的な材料には、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -テトラメチル-1, 4-ベンゼンジメタノール、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -テトラメチル-1, 3-ベンゼンジメタノールおよび $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -ヘキサメチル-1, 3, 5-ベンゼントリメタノールがある。

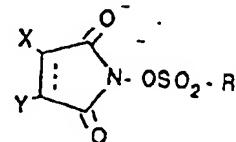
【0024】有用な単量体架橋剤は、ジアセトキシメチルフェノール単量体の形のものである。フェノール性水酸基に対してオルトの位置にアセトキシメチル基があると、カルボニウム・イオンの安定化を促進する。好ましい単量体カルボニウム・イオン前駆体には、2, 6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール、2, 6-ジアセトキシメチルフェノール、2, 2, 6, 6-テトラアセトキシメチルビスフェノール A、およびトリシアセトキシメチレンがある。

【0025】本発明で使用するのに適当な感光性酸生成物質としては、放射線により分解する酸生成物質（フォトアシッドと呼ばれることもある）がある。これらのフォトアシッドは、放射線で露光すると強酸を生成する、金属および非金属オニウム塩、および非金属のスルホン酸前駆体がある。代表的なオニウム塩は、ジアリールヨ

ードニウム塩およびトリアリールスルホニウム塩である。これらのフォトアシッドには、ジアリールヨードニウムおよびトリアリールスルホニウムのトリフレート、ベンゼンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、周知のジアリールヨードニウムならびにトリアリールスルホニウムの金属塩、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジ（t-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、およびトリ（t-ブチルフェニル）スルホニウムトリフレート、ならびに対応する p-トルエンスルホン酸塩類およびベンゼンスルホン酸塩類がある。

【0026】放射線で露光すると強酸を生成する非金属スルホン酸前駆体には、下記の形の N-スルホニルオキシイミド類がある。

【化4】



20

R は、トルエン、ベンゼン、-CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Z からなるグループから選択されたもの、n は 1~4、Z は H、アルキル、アリール、

【化5】



30

または  
【化6】



40

であり、m は 1~5、X および Y は、(1) 1 つまたは複数の異種原子を含むこともある、単環または多環式の環を形成するもの、(2) 縮合芳香族環を形成するもの、(3) 単独の H、アルキル、またはアリール、(4) 他のスルホニルオキシイミドを含有する残基に結合したもの、あるいは(5) 重合体の側鎖または主鎖に結合したものいづれかである。

【0027】皮膜は、工程中に皮膜に入射する結像用の中紫外線または深紫外線を、基板に到達する前に実質的に全て吸収する、芳香族染料を含有するものでもよい。本発明の工程に使用する結像用の中紫外線または深紫外線の波長は、約 200~370 nm であることが好ましい。適当な染料には、フェノキシメチルアントラセン、アントラセンメタノール、9, 10-ジフェニルアントラセンならびにフェナントラセンおよびビフェニルの誘導体（アセチルビフェニル）がある。

【0028】この反応は、ウェーハを 60~110 °C で

1～3分間加熱することにより加速される。このようにして、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 等の金属イオンを含有しない現像剤で現像することにより除去される非露光領域と比較して、結像した領域は溶解度が低く、または不溶性となる。このようにして、結像した領域が残る。

【0029】i線またはg線を使用する本発明の代替実施例では、必要な増感剤またはエネルギー伝達剤も処方に含有することが好ましい。i線を使用する場合に好ましい増感剤の1つにアントラセンメタノールがある。長波長の放射線に対する感度を増大するため、アセナフタレン、チオキサントン、メチル-2-ナフチルケトン、4-アセチルビフェニル、1, 2-ベンゾフルオレンなど、他の増感剤もレジストの処方に含有させることができる。

【0030】上記の処方を電子線およびX線に対して増感させるため、本発明のもう1つの実施例では、低重合ポリエーテルジオールを上記処方に含有させる。たとえば、上記の処方にポリテトラヒドロフラン (分子量200～1000) を、全固形分の0.1～2%添加すると、レジスト処理ウインドウおよびコントラストγが著しく向上する。同様な効果を有する他の添加剤には、ポリエチレングリコール (分子量200～1000) およびポリプロピレングリコール (分子量200～1000) がある。

【0031】組成物を、その組成物が効率的に皮膜を形成するのに適合した溶媒または溶媒系に入れる。溶媒の必要条件の1つは、基板中のレジスト成分を完全に覆う均一なコーティングを形成することである。溶媒は、レジストの光学活性が、レジストのコーティング後の乾燥工程で悪影響を受けないように、ある温度で蒸発しなければならない。また、溶剤は、コーティング後のフォトレジストの機能に何の役割も果たさないので、取扱いが安全で、使用しやすく、できるだけ安価なものであることが必要である。溶媒は、極性またはほとんど極性であり、アルコールおよびアルコール誘導体をはじめ、アルコール・エーテル、アルコール・エスチルおよびエスチル・エーテル溶媒が含まれる。これらの溶媒の代表的なものには、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PMアセテート)、エチル-3-エトキシプロピオネート (EEP) (エーテル・エスチル)、メトキシプロパノール、エトキシプロパノール、乳酸エチルおよびブトキシプロパノール (アルコール・エーテル) がある。他の溶媒は、当業者には明らかであろう。

【0032】フォトレジスト組成物を電子線露光工程で使用するために配合する場合、さらに近接効果および同様な効果による過度の架橋または背景の架橋の防止剤を加えることが望ましい。この混合物には、像のコントラストを改善する低重合ジオールエーテル添加剤が含有される。好ましいジオールエーテルは、ポリテトラヒドロ

フラン、ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールである。

【0033】このような低重合ジオールエーテル添加剤を使用した場合は、助溶剤があり、溶媒系がたとえばエスチル・エーテルとアルコール・エーテルからなることが好ましい。例えば、1-メチル-2-プロパノール、エトキシプロパノール、ブトキシプロパノール等である。このような溶媒-助溶剤系の例は、PMアセテートと1-メトキシ-2-プロパノールである。

【0034】本発明の方法の第2の工程では、皮膜を像に従って中紫外線または深紫外線で露光して、皮膜の露光領域の芳香族重合体を架橋させる。適当な放射線源には、各種の水銀アーク灯および重水素またはエキシス・レーザ源がある。皮膜は、電子線またはX線で結像させることもできる。

【0035】本発明の方法の第3の工程では、皮膜を水溶性の塩基性現像剤に接触させて、ネガティブの湿式現像した像を得る。現像剤には、水酸化カルシウム (KO H)、および水酸化テトラアルキルアンモニウム等の金属イオンを含有しない (MIF) 塩基がある。水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) が最も好ましい。

【0036】下記の例は、本発明の工程の準備および使用の方法を詳細に説明したものである。その詳細な調整は、上記の方法の範囲内に含まれ、例を示すものである。これらの例は、例示の目的で示したものにすぎず、本発明の範囲を限定するものではない。

#### 【0037】例1

2, 6-ビス (アセトキシメチル) -p-クレゾールをフォトレジスト処方に配合して、ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 17.47重量%、2, 6-ビス (アセトキシメチル) -p-クレゾール 1.22重量%、9-アントラセンメタノール 0.54重量%、PMアセテート (プロピレングリコールメチルエーテルアセテート) 79.56重量%、米国特許出願第07/322848号明細書に記載された非金属スルホン酸前駆体であるMDT (トリフルオロメチルスルホニルオキシビシクロ

[2.2.1] -ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド) 1.22重量%となるようにした。HMD Sで下塗りしたシリコン・ウェーハにこのフォトレジスト処方をスピン・コーティングして、厚み1.1μmのコーティングを形成した。コーティングしたウェーハをホット・プレート上で90°Cで1分間ベーキングした後、0.45NA GCA i線ステップ・アンド・リピート装置を使用して、約20mJ/cm<sup>2</sup>の3.65nm紫外線で露光した。ウェーハをホット・プレート上で100°Cで120秒間露光後ベーキング (PEB) した。次にウェーハを0.17NのTMAH水溶液で浸漬現像した (図1)。

#### 【0038】例2

2, 6-ビス (アセトキシメチル) -p-クレゾールを

フォトレジスト処方に配合して、ノボラック (m-クレゾール/p-クレゾール共重合体) 23. 64重量%、2, 6-ビス (アセトキシメチル)-p-クレゾール 2. 36重量%、PMアセテート 70. 92重量%、MDT 3. 07重量%となるようにした。HMD Sで下塗りしたシリコン・ウェーハにこのフォトレジスト処方をスピン・コーティングして、厚み1. 1  $\mu\text{m}$ のコーティングを形成した。コーティングしたウェーハを、ホット・プレート上で90°Cで60秒間ベーキングした後、 $2.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の50keV電子線で露光した。ウェーハをホット・プレート上で100°Cで180秒間露光後ベーキングした。次にウェーハを0. 32NのTMAH水溶液で浸漬現像した (図2)。

## 【0039】例3

2, 6-ビス (アセトキシメチル)-p-クレゾールをフォトレジスト処方に配合して、ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 17. 56重量%、2, 6-ビス (アセトキシメチル)-p-クレゾール 1. 23重量%、PMアセテート 79. 98重量%、MDT 1. 23重量%となるようにした。HMD Sで下塗りしたシリコン・ウェーハにこのフォトレジスト処方をスピン・コーティングして、厚み1. 1  $\mu\text{m}$ のコーティングを形成した。コーティングしたウェーハを、ホット・プレート上で90°Cで60秒間ベーキングした後、キャノン0. 37NAエキシマ・ステップ・アンド・リピート装置を使用して $4.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ の248nm紫外線で露光した。露光後にウェーハをホット・プレート上で100°Cで120秒間ベーキングした。次にウェーハを0. 17NのTMAH水溶液で浸漬現像した (図3)。

## 【0040】例4

HMD Sで下塗りしたシリコン・ウェーハに、例2で使用したフォトレジスト処方をスピン・コーティングして、厚み1. 0  $\mu\text{m}$ のコーティングを形成した。コーティングしたウェーハを、ホット・プレート上で90°Cで60秒間ベーキングした後、カール・シュス (Karl Süss) ステップ・アンド・リピート装置を使用して $3.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ の10 放射線で露光した。ウェーハをホット・プレート上で100°Cで120秒間露光後ベーキングし、0. 32NのTMAH水溶液で浸漬現像した (図4)。

## 【0041】例5

4, 4 ビス (ヒドロキシエチル) ベンゼン 1重量%、MDT 0. 67重量%、ノボラック 22. 22重量%、PMアセテート 76. 11重量%の組成物を、HMD Sで下塗りしたシリコン・ウェーハにスピン・コーティング形成した。コーティングしたウェーハを、ホット・プレート上で90°Cで60秒間ベーキングした後、キャノン0. 37NAエキシマ・ステップ・アンド・リピート装置を使用して $6\text{mJ}/\text{cm}^2$ の深紫外線 (248nm) で露光した。次にウェーハをホット・プレート上で80°Cで90秒間ベーキングした後、 $2.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の50keV電子線で露光した。90°Cで90秒間露光後ベーキングし、TMAH水溶液で120秒間現像した (図5)。

0秒間露光後ベーキングした。次にウェーハをTMAH水溶液で現像し、0. 35  $\mu\text{m}$ の像を得た。

## 【0042】例6

例5の処方を調製し、上記例5と同様にシリコン・ウェーハ上にスピン・コーティングした。コーティングしたウェーハを、線量 $2.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の50keV電子線で露光した後、90°Cで90秒間露光後ベーキングし、TMAHで120秒間現像した。

## 【0043】例7

10  $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -テトラメチル-1, 4-ベンゼンジメタノール 2. 16重量%、MDTのp-トルエンスルホン酸同族体 (p-トルエンスルホニルオキシビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド) 2. 16重量%、ポリ (ヒドロキシスチレン) 21. 6重量%、アントラセンメタノール 0. 65重量%、PMアセテート 74. 43重量%の組成物を、HMD Sで下塗りしたシリコン・ウェーハにスピン・コーティングして、厚み1  $\mu\text{m}$ のコーティングを形成した。コーティングしたウェーハを、ホット・プレート上で90°Cで60秒間ベーキングした後、GCA 0. 35NAステップ・アンド・リピート装置を使用して線量 $100\text{mJ}$ のi線 (365nm) で露光した。次にウェーハをホット・プレート上で100°Cで60秒間露光後ベーキングし、TMAH水溶液で120秒間パターンの現像を行った。

## 【0044】例8

10  $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -テトラメチル-1, 4-ベンゼンジメタノール 2. 17重量%、MDTのp-トルエンスルホン酸同族体 2. 17重量%、ノボラック 21. 71重量%、PMアセテート 73. 96重量%の組成物を、HMD Sで下塗りしたシリコン・ウェーハにスピン・コーティングして、厚み1  $\mu\text{m}$ のコーティングを形成した。コーティングしたウェーハを、ホット・プレート上で90°Cで60秒間ベーキングした後、線量 $3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の50keV電子線で露光した。次にウェーハを90°Cで90秒間露光後ベーキングし、TMAH水溶液で90秒間現像した。

## 【0045】例9

2, 6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール 3. 76重量%、MDT 2. 35重量%、ノボラック 2. 3. 53重量%、ポリテトラヒドロフラン (アルドリッヂ (Aldrich)、分子量250) 0. 376重量%、PMアセテート 70重量%を含む処方をスピン・コーティングして、90°Cで60秒間ベーキングした後、厚み1. 0  $\mu\text{m}$ の皮膜を得た。線量 $7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の50keV電子線で露光した。101°Cで4分間ベーキングした後、0. 32NのTMAHで230秒未満現像して、優れたサブミクロンのパターンを得た。

## 【0046】例10

2, 6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール 3. 76重量%、MDT 2. 35重量%、ノボラック 2. 50重量%を含む処方をスピン・コーティングして、90°Cで60秒間ベーキングした後、線量 $7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の50keV電子線で露光した。101°Cで4分間ベーキングした後、0. 32NのTMAHで230秒未満現像して、優れたサブミクロンのパターンを得た。

3. 47重量%、PMアセテート 70. 42重量%を含む処方をスピン・コーティングして、90℃で60秒間ベーキングした後、厚み1. 5 μmの皮膜を得た。レジストを線量7 μC/cm<sup>2</sup>の50keVの電子線で露光した。例9と異なり、101℃で4分間ベーキングした後、0. 32NのTMAHで230秒現像を行っても、非露光部分は何の徵候も示さなかった。

【0047】例11

2, 6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール 2. 6重量%、MDT 2重量%、アントラセンメタノール 1重量%、ポリ(ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン) 14. 4重量%、PMアセテート 80重量%を含む処方を、ハードベーキングした1 μmのジアゾキノン・ノボラック樹脂の層にスピン・コーティングして、厚み0. 4 μmのレジスト層を得た。皮膜をホット・プレート上で、90℃で90秒間ベーキングした。キャノン0. 52NA装置を使用して、i線露光を100ミリ秒行った後、100℃で90秒間露光後ベーキングした。0. 21NのTMAHで60秒現像を行った後、0. 4 μmまでの像が解像された。O<sub>2</sub>RIEにより、真直な側壁をもつパターン転写が得られた。

【0048】例12

2, 6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール 2. 6重量%、MDT 2重量%、ポリ(ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン) 15. 4重量%、PMアセテート 80重量%を含む処方を、ハードベーキングした1 μmのジアゾキノン・ノボラック樹脂の層にスピン・コーティングして、厚み0. 4 μmのレジスト層を得た。皮膜をホット・プレート上で、90℃で90秒間ベーキングした。キャノン248nmエキシマ・レーザ装置を使用して、公称線量27mJ/cm<sup>2</sup>で深紫外線露光を行った後、ホット・プレート上で100℃で90秒間露光後ベーキングした。0. 21NのTMAHで約60秒現像を行った結果、解像度が0. 5 μm以下の優れた像が現像された。O<sub>2</sub>RIEにより、残渣のない優れたパターンが下層に転写された。

【0049】例13

2, 6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール 2重量%、MDT 2重量%、ポリ(ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン) 16重量%、PMアセテート 80重量%を含む処方を、ハードベーキングした1 μmのジアゾキノン・ノボラック樹脂の層にスピン・コーティングして、厚み0. 4 μmのレジスト層を得た。皮膜をホット・プレート上で、90℃で90秒間ベーキングした。線

量3 μC/cm<sup>2</sup>の50keV電子線で露光した。ホット・プレート上で100℃で90秒間ベーキングを行った後、0. 21NのTMAHで約1分間現像を行った結果、解像度が0. 5 μm以下の優れた像が現像された。O<sub>2</sub>RIEにより、パターンが下層に転写され、実質的に残渣のない垂直な側壁が得られた。

【0050】例14

MDT 1. 69重量%、ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール 1. 69重量%、9-アントラセンメタノール 1. 90重量%、クレゾール・ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂 18. 67重量%、1-メトキシ-2-プロパノール 38. 02重量%、PMアセテート 38. 02重量%を配合して、フォトレジスト処方を調製した。HMD Sで下塗りしたシリコン・ウェーハ上にこのフォトレジストをスピン・コーティングし、90℃で60秒間ベーキングして厚み1. 1 μmの皮膜を得た。次にウェーハをGCA1635i i線ステップ・アンド・リピート装置を使用して、30mJ/cm<sup>2</sup>のi線で露光した。100℃で露光後ベーキングを行ない、0. 24NのTMAH現像剤を使用してスプレイ現像を行った。垂直な側壁をもつ、0. 5 μmまでの像が得られた。

【0051】例15

MDTの代りにp-クロロベンゼンスルホニルオキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシミドを使用した以外、例14と同様な処方を調製した。このレジストを上記の方法で処理した。このレジストは、110mJ/cm<sup>2</sup>の感度を有し、プロファイルは例14と同様であった。

【0052】本発明を特定の実施例について説明したが、その細部は本発明を限定するものではなく、本発明の原理および範囲から逸脱することなく様々な実施例、変更、および修正を実施することが可能であり、このような同等の実施例は本発明の範囲内に含まれるものであることは明白である。

【図面の簡単な説明】

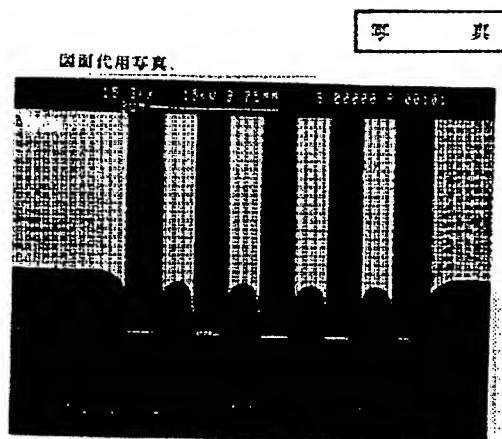
【図1】本発明の組成物を使用して得た像を顕微鏡で見た図である。

【図2】本発明の組成物を使用して得た像を顕微鏡で見た図である。

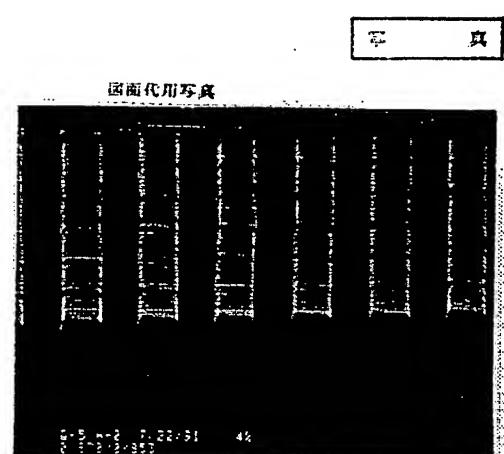
【図3】本発明の組成物を使用して得た像を顕微鏡で見た図である。

【図4】本発明の組成物を使用して得た像を顕微鏡で見た図である。

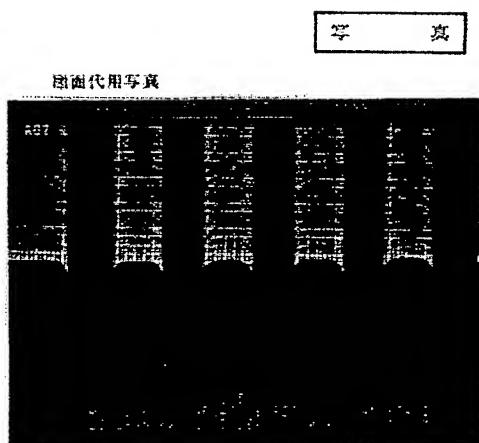
【図1】



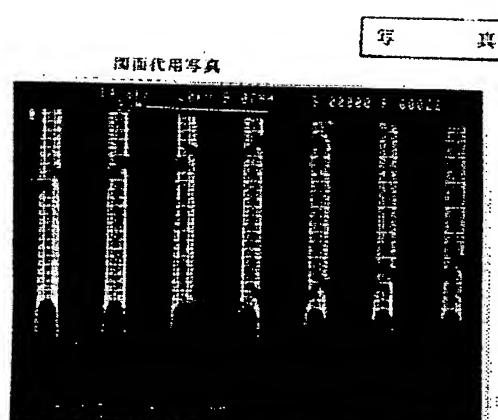
【図2】



【図3】



【図4】



## フロントページの続き

(51) Int.C1.5 識別記号 庁内整理番号  
H 0 1 L 21/312 D 8518-4M

F I

技術表示箇所

(72)発明者 ウィラード・アール・コンリー  
アメリカ合衆国12518、ニューヨーク州コ  
ーンウォール、シャディエーヌ・アベニュー  
— 16

(72)発明者 ラニー・ワイ＝リン・クウォン  
アメリカ合衆国12590、ニューヨーク州ワ  
ッピングガーズ・フォールズ、マイナ ドラ  
イブ 31

(72)発明者 プレームラータ・ジャガンナタン  
アメリカ合衆国12563、ニューヨーク州パ  
ターンソ、カロリン・ウェイ 4

(72)発明者 レオ・ローレンス・リネハン  
アメリカ合衆国12586、ニューヨーク州ウ  
ォールデン・ワインディング・ブルック・  
ドライブ 46

(72)発明者 アフマド・ダーウード・カトナーニ  
アメリカ合衆国12603、ニューヨーク州ポ  
ーキープシー、オールド・ファームズ・ロ  
ード 24

(72)発明者 スティーヴ・セイイチ・ミウラ  
アメリカ合衆国12603、ニューヨーク州ポ  
ーキープシー、アルダー・ドライブ 97

(72)発明者 ランドルフ・ジョーゼフ・スミス  
アメリカ合衆国12550、ニューヨーク州ニ  
ューバーグ、カーター・ストリート 80